

Internal can-coating material - contains carboxyl gp.-contg. polyester, phenolic resin, thermoplastic resin, epoxy resin, aminoplastic resin and solvent

Patent Number: DE4010167
Publication date: 1991-10-02
Inventor(s): Klier Konrad Dr (DE); Kobieter Dorothea (DE)
Applicant(s): BASF Lacke & Farben (DE)
Requested Patent: ☐ DE4010167
Application Number: DE19904010167 19900330
Priority Number(s): DE19904010167 19900330
IPC Classification: B05D7/16; B05D7/22; B05D7/26; B32B1/02; B32B15/08; B65D25/14; C09D161/10; C09D167/00
EC Classification: B05D7/16, B05D7/22, B65D25/14, C09D161/06, C09D167/00
Equivalents:

Abstract

Process for coating the inside of metal containers (I) comprises applying and stoving a coating material (II) contg. (A) 10-30wt.% COOH gp.-contg. polyester(s), (B) 7-22wt.% phenolic resin(s), (C) 4-27wt.% thermoplastic resin(s), (D) 0-7wt.% epoxy resin(s), (E) 0-6wt.% aminoplastic resin(s) and (F) 30-70wt.% organic solvent(s).

More specifically, amts. are 15-25wt.% (A), 10-15wt.% (B), 13-23wt.% (C), 0.5-3wt.% (D), 0.5-4wt.% (E) and 30-61wt.% (F); (A) has Mn 500-5000 and acid number 10-150mg KOH/g, and (B) has Mn 300-600 and OH number 80-400mg KOH/g; (C) has Tg above room temp., pref. 30-200 deg.C, mean particle size up to 1000nm, pref. up to 500nm, and pref. contains at least 1 (pref. at least 2) Oh or COOH gps./mol.; (D) has Mn 300-10,000; (II) is applied to the metal in the form of sheet and then stoved, and the coated sheet is processed into containers.

USE/ADVANTAGE - The use of (II) for internal coating of metal containers is claimed. Pref. application is for can coating. The invention provides a PVC-free flexible coating material which is simple to produce, has good adhesion to metal, resistance to sterilisation and pasteurisation, and shows no migration of plasticisers, etc., into the contents of the can (contrast prior art PVC-based coatings).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 40 10 167 C 2

21 Aktenzeichen: P 40 10 167.3-45
22 Anmeldetag: 30. 3. 90
43 Offenlegungstag: 2. 10. 91
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 11. 4. 98

51 Int. Cl.⁸:
B 05 D 7/22
B 05 D 7/16
B 05 D 7/26
C 09 D 167/00
C 09 D 161/10
B 65 D 25/14
B 32 B 15/08
B 32 B 1/02

DE 40 10 167 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
BASF Lacke + Farben AG, 48165 Münster, DE

72 Erfinder:
Klier, Konrad, Dr., 4715 Davensberg, DE; Kobieter,
Dorothea, 4400 Münster, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	36 27 880 A1
US	44 51 508
US	43 82 525
US	40 18 848

54 Verfahren zur Innenbeschichtung von Blechemballagen, Beschichtungsmittel auf Basis eines carboxylgruppenhaltigen Polyesters und eines Phenols und dessen Verwendung

57 Verfahren zur Innenbeschichtung von Blechemballagen, bei dem ein Beschichtungsmittel auf Basis eines carboxylgruppenhaltigen Polyesters und eines Phenolharzes appliziert und eingebrannt wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein Beschichtungsmittel aufgebracht wird, das

A) 10 bis 30 Gew.-% mindestens eines carboxylgruppenhaltigen Polyesters mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 5000 und einer Säurezahl von 10 bis 150 mgKOH/g,

B) 7 bis 22 Gew.-% mindestens eines Phenolharzes mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 300 bis 600 und einer OH-Zahl von 80 bis 400 mgKOH/g,

C) 4 bis 27 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Harzes mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von Raumtemperatur,

D) 0 bis 7 Gew.-% mindestens eines Epoxidharzes,

E) 0 bis 6 Gew.-% mindestens eines Aminoplastharzes und

F) 30 bis 70 Gew.-% mindestens eines organischen Lösungsmittels

enthält, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten A bis F jeweils 100 Gew.-% beträgt.

DE 40 10 167 C 2

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Innenbeschichtung von Blechemballagen, bei dem ein Beschichtungsmittel auf Basis eines carboxylgruppenhaltigen Polyesters und eines Phenolharzes appliziert und eingebrannt wird.

Die Erfindung betrifft außerdem die in diesem Verfahren eingesetzten Beschichtungsmittel und deren Verwendung. Zur Herstellung einer Dose für den Einsatz als Verpackungsmaterial, insbesondere für die Verpackung von Lebensmitteln, werden Bleche aus Weißblech, chromatiertem Stahl und Aluminium in Tafel- oder Bandform beschichtet. Die Lackschicht wirkt als Schutzschicht, um das Metall vor dem Angriff des Füllgutes und daraus resultierender Korrosion einerseits zu schützen und um andererseits eine Beeinflussung des Füllgutes durch Korrosionsprodukte des Metalles zu verhindern. Selbstverständlich darf es auch durch die Lackschicht selbst, etwa durch herausgelöste Lackbestandteile, zu keiner Beeinflussung bzw. Beeinträchtigung des Füllgutes kommen, weder bei der im Falle der Lebensmittelverpackungen im Anschluß an die Abfüllung durchgeführten Sterilisation des Füllgutes noch bei der anschließenden Lagerung der verpackten Güter. Im Falle der technischen Verpackungen handelt es sich oftmals um chemisch reaktive bzw. aggressive Füllgüter, gegen die die Lackschichten ebenfalls beständig sein sollten. Weiterhin müssen die Lacke derart aufgebaut sein, daß sie den bei der Weiterverarbeitung der beschichteten Bleche zu den Dosen auftretenden mechanischen Beanspruchungen, etwa beim Verformen, Stanzen, Bördeln und Sicken der Bleche, standhalten. Typischerweise als Blechemballagen-Innenschutzlacke eingesetzt werden die sogenannten Goldlacke auf Basis von hochmolekularen Epoxidharzen und Phenolharzen vom Resoltyp, die teilverethert oder anders plastifiziert sind. Dabei ist es möglich, die Lacke noch mit weiteren Lackschichten, auch auf anderer Harzbasis, zu versehen, wenn z. B. besonders hochwertiger Korrosionsschutz in Verbindung mit einer kritischen Blechverformung und/oder eine besonders lange Lagerzeit gefüllter Dosen gefordert werden.

Für besondere Anwendungen werden auch Epoxid-Aminoharz-Lacke eingesetzt, die jedoch eine größere Empfindlichkeit gegenüber ungünstigen Blechoberflächen sowie eine geringe Beständigkeit gegenüber sauren Füllgütern aufweisen. Lacke auf Basis von Vinylchlorid-Copolymerisaten, bei denen besonders Geschmackfreiheit und Porenarmut hervorzuheben sind, werden u. a. als Innenschutz für Getränkedosen verwendet. Auch PVC-Organosole finden Anwendung, insbesondere für Aufreißdeckel aus Aluminium und aus Weißblech, wobei hier der erzielbare hohe Festkörpergehalt sowie die gute Filmelastizität selbst bei dickerem Lackauftrag Beachtung verdienen.

Weiterhin werden üblicherweise auch Innenschutzlacke auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Polyestern und Phenoplastharzen eingesetzt.

Zur Erzielung von guten Verformungseigenschaften der resultierenden Beschichtungen enthalten die Doseninnenlacke üblicherweise PVC als Weichmacher. Es ist aber bekannt, daß bei solchen PVC-haltigen Innenschutzlacken unter dem Einfluß der Füllgüter, insbesondere durch fettige und ölige Substanzen, und bei thermischer Beanspruchung (Pasteurisation, Sterilisation) grundsätzlich eine Weichmachermigration aus dem Innenschutzlack sowie ein Anlösen und Anquellen der Lackschicht bei lösemittelhaltigen Füllgütern nicht verhindert werden kann. Die Weichmachermigration kann in ihrer Größe derzeit gültige und in Diskussion befindliche lebensmittelrechtliche Vorschriften überschreiten. Bei technischen Verpackungen besteht ebenfalls grundsätzlich das Problem der Verunreinigung der Füllgüter durch die Weichmachermigration und Anquellung bzw. Anlösung des Polyvinylchlorids. Ein weiterer entscheidender Nachteil dieser Lacke ist, daß die Entsorgung von PVC-haltigen Abfällen zunehmend problematisch und kostenintensiv wird.

Die Bemühungen gehen daher verstärkt dahin, PVC-freie Innenschutzlacke zur Verfügung zu stellen. So sind beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung mit der internationalen Veröffentlichungsnummer WO 88/01287 Doseninnenlacke bekannt, die keinen PVC-Weichmacher enthalten. Diese Doseninnenlacke enthalten ein modifiziertes Epoxidharz als Bindemittel und Phenoplast- und/oder Aminoplastharz als Vernetzer, wobei das Bindemittel auf einem Umsetzungsprodukt aus einem Epoxidharz, Polyester-carbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Monomeren basiert. Weiterhin sind aus der US-PS 4,018,848 Doseninnenlacke bekannt, die 30 bis 65 Gew.-Teile eines niedermolekularen Epoxidharzes als Bindemittel, 10 bis 35 Gew.-Teile eines Aminoplast- oder Phenoplastharzes als Vernetzer und 0,5 bis 10 Gew.-Teile eines Säurekatalysators enthalten. Zur Verbesserung der Flexibilität der resultierenden Beschichtungen enthalten diese Doseninnenlacke 20 bis 40 Gew.-Teile eines thermoplastischen hydroxylgruppenhaltigen Polyesters. Um eine Reaktion der einzelnen Komponenten des Lackes untereinander zu vermeiden, sind diese Doseninnenlacke als Zweikomponentensystem formuliert.

Aus den US-Patentschriften US-PS 4,382,525 und US-PS 4,451,506 sind schließlich Beschichtungsmittel zur Schweißnahtabdeckung von Dosen bekannt, die eine Lösung mindestens eines thermoreaktiven Harzes und eine Dispersion eines thermoplastischen Harzes enthalten. Die thermoplastischen Harze enthalten Carboxylgruppen und sind ausgewählt aus der Gruppe der Polyester, Vinylester-, Maleinsäure- oder Acrylat-, Homo- oder Copolymerisate, Ionomeren, Polyamide, Polyurethane, Polyharnstoffe. Die thermoreaktiven Harze sind die üblicherweise eingesetzten Harze, bevorzugt Mischungen aus einem Epoxidharz und einem Phenoplast-, Aminoplast- oder Acrylatharz. Im Unterschied zu Doseninnenlacken werden an Schweißnahtabdeckungen insbesondere hohe Anforderungen hinsichtlich Adhäsion an der Schweißnaht bei gleichzeitiger Wirkung als Barriere gegen korrosive Stoffe gestellt, während bei Doseninnenlacken neben der Beständigkeit gegenüber dem Füllgut gute Verformungseigenschaften der Beschichtung von besonderer Bedeutung sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Innenbeschichtung von Blechemballagen zur Verfügung zu stellen, bei dem die aufgetragenen Beschichtungsmittel im Vergleich zu den üblicherweise eingesetzten PVC-haltigen Beschichtungsmitteln keine Weichmachermigration und möglichst niedrige Migration anderer Bestandteile des Beschichtungsmittels in das Füllgut zeigen. Im Falle der Lebensmittelverpackungen soll daher das Beschichtungsmittel insbesondere unter den Bedingungen der Sterilisation und

Pasteurisation beständig sein. Insbesondere sollen aber die in diesem Verfahren eingesetzten Beschichtungsmittel PVC-frei sein, um so eine einfache und kostengünstige Entsorgung zu gewährleisten. Dabei sollten aber die eingesetzten Beschichtungsmittel möglichst einfach herstellbar sein und zu Beschichtungen mit guten Verformungseigenschaften, wie z. B. einer guten Flexibilität und Haftung auf dem Blech, führen.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Verfahren zur Innenbeschichtung von Blechemballagen gelöst, bei dem ein Beschichtungsmittel auf Basis eines carboxylgruppenhaltigen Polyesters und eines Phenolharzes appliziert wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein Beschichtungsmittel aufgebracht wird, das

- A) 10 bis 30 Gew.-% mindestens eines carboxylgruppenhaltigen Polyesters mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 5000 und einer Säurezahl von 10 bis 150 mgKOH/g,
- B) 7 bis 22 Gew.-% mindestens eines Phenolharzes mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 300 bis 600 und einer OH-Zahl von 80 bis 400 mgKOH/g,
- C) 4 bis 27 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Harzes mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von Raumtemperatur,
- D) 0 bis 7 Gew.-% mindestens eines Epoxidharzes,
- E) 0 bis 6 Gew.-% mindestens eines Aminoplastharzes und
- F) 30 bis 70 Gew.-% mindestens eines organischen Lösungsmittels

enthält, wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A bis F jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem die in diesen Verfahren eingesetzten Beschichtungsmittel sowie ihre Verwendung zur Innenbeschichtung von Blechemballagen.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil auf, daß die in dem Verfahren eingesetzten Beschichtungsmittel einfach herzustellen sind. Hervorzuheben ist aber vor allem, daß die eingesetzten Beschichtungsmittel PVC-frei sind, wodurch eine einfache und kostengünstige Entsorgung der beschichteten Emballagen möglich ist. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel wird außerdem die Weichmachermigration in das Füllgut vermieden und so die Sterilisations- und Pasteurisationsbeständigkeit der Beschichtungen verbessert. Schließlich zeichnen sich die resultierenden Beschichtungen durch eine gute Flexibilität und Haftung zum Blech aus. Dadurch ist gewährleistet, daß sie den bei der Weiterverarbeitung der beschichteten Bleche zu den Dosen auftretenden mechanischen Beanspruchungen, etwa beim Verformen Bördeln und Sicken der Bleche, standhalten.

Im folgenden werden nun zunächst kurz die einzelnen Bestandteile der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Beschichtungsmittel näher erläutert.

Die in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, als Bindemittel eingesetzten carboxylgruppenhaltigen Polyester (Komponente A) sind bekannt und beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung mit der internationalen Veröffentlichungsnummer WO 88/01287 beschrieben. Diese carboxylgruppenhaltigen Polyester haben ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 5000, bevorzugt von 1000 bis 3000 und eine Säurezahl von 10 bis 150 mgKOH/g, bevorzugt von 50 bis 100 mgKOH/g.

Die Herstellung der carboxylgruppenhaltigen Polyester erfolgt nach den dem Fachmann bekannten Bedingungen für Polyesterreaktionen (vgl. z. B. Dr. P. Olding, Ph. D. BA. & G. Hayward C. Chem., MRSC, Resins for Surface Coatings, Volume III, veröffentlicht von SITA Technology, 203 Gardines House, Broomhill Road, London SW 18 4JQ, England 1987).

Beispiele von für den Aufbau der Polyester geeigneten Carbonsäuren sind Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure und Trimellithsäure. Bevorzugt werden Mischungen von verschiedenen der genannten Säuren eingesetzt. Selbstverständlich können die Säuren auch in Form geeigneter Derivate, beispielsweise in Form ihrer Anhydride und ihrer veresterungsfähigen Ester, eingesetzt werden. Bevorzugt eingesetzt werden Terephthalsäure, Trimellithsäure und Adipinsäure.

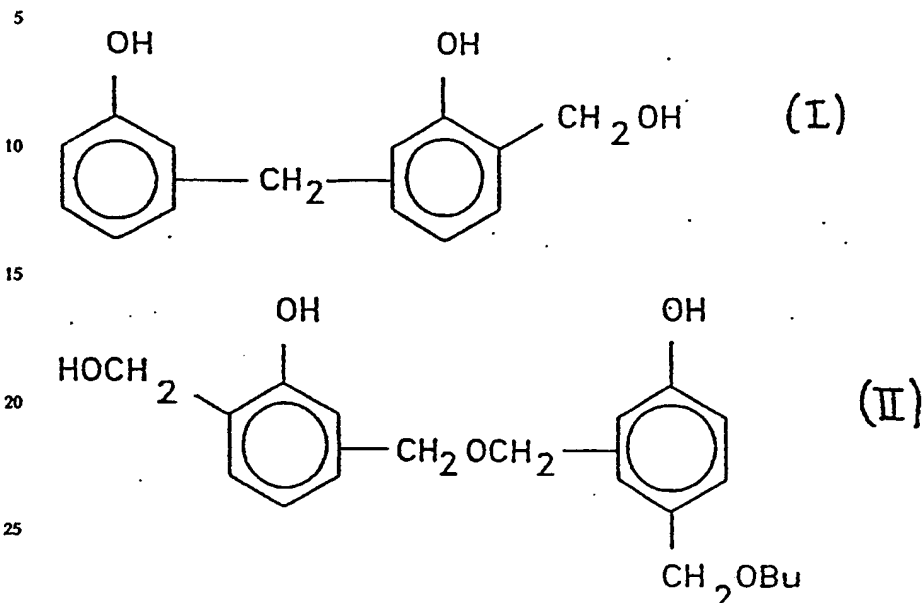
Als Alkoholkomponente zur Herstellung der Polyester werden aliphatische Monoole mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, Diöle wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiole, Pentandiole, Neopentylglykol, Hexandiole, 2-Methylpentandiol-1,5, 2-Ethylbutandiol-1,4, Dimethylolcyclohexan, Diethylenglykol sowie höherfunktionelle Alkohole wie z. B. Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit eingesetzt. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Alkohole eingesetzt werden. Bevorzugt eingesetzt wird 1,2-Propandiol.

Eine bevorzugte Ausführungsform für die Polyesterkomponente A besteht darin, daß als Polyolkomponente zur Herstellung der Polyesterpolycarbonsäuren Esterdiole und/oder Glycidylester von Monocarbonsäuren verwendet werden. Als Beispiel für geeignete Esterdiole sei Hydroxipivalinsäureneopentylglykolester genannt. Ein geeigneter handelsüblicher Glycidylester von Monocarbonsäuren ist der Glycidylester der Versäure, einer verzweigten Monocarbonsäure.

Sollen die Beschichtungsmittel für die Innenbeschichtung von Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden, dürfen selbstverständlich nur die gesetzlich zugelassenen Rohstoffe eingesetzt werden.

Als Vernetzer enthalten die Beschichtungsmittel 7 bis 22 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 15 Gew.-%, eines oder mehrerer Phenolharze (Komponente B). Dabei werden niedermolekulare Harze mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 300 bis 600 und Hydroxylzahlen zwischen 80 und 400 mgKOH/g eingesetzt. Bevorzugte Phenolharze sind unter alkalischen Bedingungen hergestellte Reaktionsprodukte von Phenol, substituierten Phenolen und Bisphenolen A mit Formaldehyd. Unter derartigen Bedingungen wird die Methylolgruppe entweder ortho- oder para-ständig mit dem aromatischen Ring verknüpft. Bevorzugt werden Phenolharze vom Resoltyp eingesetzt, wobei teilveretherte Resole ganz besonders bevorzugt sind. Als Veretherungsalkohol für die methylolischen Hydroxylgruppen wird vor allem n-Butanol eingesetzt. Als besonders bevorzugtes Phenol-

harz wird dabei eine handelsübliche 72%ige butanolische Lösung eines mit n-Butanol teilveretherten Phenolharzes mit einem mittleren Molekulargewicht von 310 eingesetzt, das eine Mischung aus Verbindungen mit den folgenden Strukturformeln (I) und (II) darstellt:



30 Dieses Phenolharz weist im Mittel pro Molekül einen Gehalt von 2,2 aromatischen Ringen, etwa einer Methylolgruppe ($-\text{CH}_2\text{OH}$), etwa 0,5 mit n-Butanol veretherten Methylolgruppen ($-\text{CH}_2\text{O Bu}$), etwa 2,2 Phenolresten ($-\text{OH}$) und etwa 0,5 Struktureinheiten von 2 über eine Dimethyletherbrücke verbundenen Phenylresten ($\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}$) auf. 73% der Ringsubstituenten sind in ortho- und 27% in para-Stellung. Dieses Phenolharz ist unter der Chemical Abstract Nummer 96446-41-2 registriert und unter der Bezeichnung "SANTOLINK EP 560" der Firma Monsanto im Handel erhältlich.

35 Als weitere Komponente C enthalten die Beschichtungsmittel 4 bis 27 Gew.-%, bevorzugt 13 bis 23 Gew.-%, eines oder mehrerer thermoplastischer Harze. Es werden dabei thermoplastische Harze mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von Raumtemperatur, bevorzugt einer Glasübergangstemperatur von 30 bis 200°C, eingesetzt. Die thermoplastischen Harze weisen üblicherweise eine mittlere Teilchengröße von bis zu 1000 nm, bevorzugt von bis zu 500 nm auf. Beispiele für geeignete thermoplastische Harze sind Homo- oder Copolymere von Alkylestern der Acryl- und Methacrylsäure, wie z. B. von Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, t-Butylacrylat, Pentylacrylat, Decylacrylat, Laurylacrylat, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Octylmethacrylat und Nonylmethylacrylat; von entsprechenden Alkylestern der Malein-, Fumar-, Itacon-, Croton-, Isocroton- und Aconitsäure; von Vinylestern, wie z. B. Vinylacetat und Vinylpropionat; Vinylaromaten wie z. B. Styrol, Vinyltoluol und α -Methylstyrol; Vinylalkoholen; Hydroxialkylestern der Acryl- und Methacrylsäure, wie z. B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxiamyl(meth)acrylat, Hydroxiethyl(meth)acrylat, Hydroxiocetyl(meth)acrylat sowie die entsprechenden Hydroxialkylester der Malein-, Fumar-, Itacon-, Croton-, Isocroton- und Aconitsäure und Copolymere von α,β -ungesättigten Carbonsäuren wie z. B. Acryl-, Methacryl-, Fumar-, Malein-, Itacon-, Croton-, Isocroton- und Aconitsäure.

50 Bevorzugt eingesetzt werden Copolymerisate aus Butylmethacrylat/Methylmethacrylat (1 : 1,5), Vinylacetat/Maleinsäuredibutylester (5,5 : 1) und Vinylacetat/Fumarsäuredibutylester (5,5 : 1).

55 Bevorzugt eingesetzt werden thermoplastische Harze, die pro Molekül im Mittel mindestens 1, bevorzugt mindestens 2 Hydroxyl- oder Carboxylgruppen enthalten. Über diese funktionellen Gruppen erfolgt beim Einbrennen der Beschichtungsmittel ein Einbau dieser thermoplastischen Harze. Der Einbau dieser Gruppen in das thermoplastische Harz erfolgt bevorzugt durch Mitverwendung entsprechend funktionalisierter Monomere bei der Polymerisation.

60 Die thermoplastischen Harze sind üblicherweise in organischen Lösungsmitteln dispergiert, die zwar die übrigen Harze des Beschichtungsmittels zumindest teilweise lösen, in denen aber das thermoplastische Harz C unlöslich ist. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind z. B. Butylacetat, Propylacetat, Methyläthylketon, Diäthylketon, Aceton, Ethanol, Xylol, Toluol, Methylenchlorid, Trichlorethan u. a.

Der Festkörpergehalt dieser Dispersionen liegt üblicherweise zwischen 20 und 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 40 und 50 Gew.-%.

65 Für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln sind aber auch Lösungen thermoplastischer Harze geeignet.

Die Beschichtungsmittel enthalten außerdem 0 bis 7 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, eines oder mehrerer Epoxidharze (Komponente D). Diese Epoxidharze sind ebenfalls bekannt. Bevorzugt werden Epoxidharze mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 300 bis 10 000, besonders bevorzugt solche mit einem zahlen-

mittleren Molekulargewicht von 350 bis 5000, eingesetzt. Beispiele für geeignete Epoxidharze sind Glycidylpolyether, bevorzugt auf Basis von Bisphenol A. Derartige Epoxidharze sind im Handel z. B. unter den Markennamen Epikote® 828, 872, 1001, 1004, 1007, 1009 und 2009 erhältlich.

Der Zusatz der Epoxidharze zu den Beschichtungsmitteln führt insbesondere zu einer Haftungsverbesserung der Doseninnenlacke auf dem Metallblech. Als Komponente E enthalten die Beschichtungsmittel 0 bis 6 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-%, eines oder mehrerer Aminoplastharze. Bevorzugt werden Melaminharze eingesetzt, die mit einem Alkohol, wie z. B. Methanol oder Butanol verethert sind. Besonders bevorzugt eingesetzt wird das Hexamethoximethylmelaminharz.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Beschichtungsmittel enthalten außerdem zur Einstellung einer für die Applikation günstigen Viskosität noch organische Lösungsmittel. Der Lösemittelgehalt liegt dabei – je nach Applikationsverfahren – üblicherweise zwischen 30 und 70 Gew.-%, bevorzugt zwischen 30 und 61 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels. Geeignete Lösungsmittel sind die bereits bei der Beschreibung der Komponente C aufgeführten Lösungsmittel sowie aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Solventnaphta®, verschiedene Solvesso®- und Shellsol®-Typen, Deasol und verschiedene Testbenzine.

Weiterhin können die Beschichtungsmittel noch Pigmente und/oder Füllstoffe, üblicherweise in Mengen von 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, enthalten. Geeignet sind organische und anorganische Pigmente, wie z. B. Titandioxid, Eisenoxide und Diarylide. Bevorzugt werden die Beschichtungsmittel aber unpigmentiert eingesetzt. Gegebenenfalls können die Beschichtungsmassen noch 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, Füllstoffe wie beispielsweise Talkum, Glimmer, Kaolin, Kreide, Quarzmehl, Schiefermehl, Bariumsulfat, verschiedene Kieselsäuren, Silikate und dergleichen enthalten. Bevorzugt sind aber Beschichtungsmittel, die keine oder nur transparente Füllstoffe enthalten.

Außerdem können die Beschichtungsmittel noch 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, weiterer Additive wie z. B. Verlaufsmittel, Benetzungsmittel, Entschäumer, PVC-freien Weichmacher (z. B. Adipinsäureester), Wachs (z. B. Polyolefinwachse, Carnaubawachse, Bienenwachs, Lanolinwachs) und Katalysatoren für die Vernetzungsreaktion enthalten. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Säurekatalysatoren, wie z. B. Phosphorsäurelösungen und p-Toluolsulfonsäurelösungen.

Die Herstellung der Beschichtungsmittel erfolgt in üblicher Weise durch Vermischen der Komponenten. Mitunter ist es angezeigt, eine Komponente, falls sie nicht in flüssiger Form anliegt, zunächst in einem Lösungsmittel zu lösen und diese Lösung mit den übrigen Komponenten zu vermischen. Das thermoplastische Harz wird im allgemeinen in Form einer Dispersion in das Beschichtungsmittel eingearbeitet. Die Einarbeitung von gegebenenfalls enthaltenen Pigmenten erfolgt im allgemeinen durch Anmahlen der Pigmente mit einer der Komponenten A bis E und Zumischen der restlichen Komponenten. Die Beschichtungsmassen härten im Temperaturbereich von 150 bis 280°C (Ofentemperatur) während einer Zeit von 1 bis 30 min aus. Die Beschichtungsmassen können durch Spritzen, Fluten, Tauchen, Walzen, Rakeln oder Streichen aufgebracht werden, wobei der Film anschließend zu einem festhaftenden Überzug gehärtet wird. Die Beschichtungsmassen werden dabei bevorzugt als Einsichtlackierung mit einer Trockenfilmschichtdicke von im allgemeinen 4 bis 20 µm aufgebracht. Selbstverständlich können die Beschichtungsmittel aber auch als Zweischichtlackierung aufgebracht werden. Die Trockenfilmschichtdicke der Grundierung liegt dann im allgemeinen zwischen 3 und 8 µm, die des Decklacks im allgemeinen zwischen 3 und 12 µm.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eignen sich zur Innenbeschichtung von Blechemballagen, wie z. B. Dosen, Eimern, Kanistern, Tuben, bevorzugt Dosen. Die Emballagen können aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen und unterschiedlichste Geometrien aufweisen. Als Materialien kommen beispielsweise Aluminium, Schwarzblech, Weißblech und verschiedene Eisenlegierungen in Frage, die ggf. mit einer Passivierungsschicht auf Basis von Nickel-, Chrom- und Zinkverbindungen versehen sind. Die Blechemballagen können dabei in verschiedenen Formen, z. B. in Form von Dosenhalbteilen, also Rümpfen und Deckeln, 3-teiligen Dosen und als zweiteilige, abgestreckt-tiefgezogene oder anderweitig tiefgezogene Dosen beschichtet werden. Besonders bevorzugt erfolgt die Innenbeschichtung aber in Form der Tafellackierung. Dabei werden zunächst Bleche in Tafelform mit dem Innenlack einseitig beschichtet und die zur Herstellung der Blechemballagen erforderlichen Teile anschließend ausgestanzt. Diese bereits beschichteten Teile werden dann zu den entsprechenden Emballagenteilen, z. B. Deckel oder abgestreckt-tiefgezogene 2-teilige Dosen, weiterverarbeitet.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozente stellen dabei Gewichtsangaben dar, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

Herstellung eines carboxylgruppenhaltigen Polyesters

Es wird nach den üblichen Methoden (vgl. z. B. Dr. P. Olding, Ph. D.B.A. & G. Hayward C. Chem. MRSC, Resins for Surface Coatings, Volume III, veröffentlicht von SITA Technology, 203 Gardiner House, Broomhill Road, London SW 184 JQ, England 1987) ein Polyester aus 51 Teilen Terephthalsäure, 11 Teilen Trimellithsäure, 24 Teilen 1,2-Propandiol, 6 Teilen Adipinsäure hergestellt. Der erhaltene Polyester weist eine Säurezahl von 70 mg KOH/g, eine OH-Zahl von < 2 mg KOH/g, eine Glasübergangstemperatur von 60°C, ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1700 und eine Dispersität (M_w/M_n) von 3 auf.

Der Polyester wird in den Beschichtungsmitteln in Form einer 50%igen Dispersion im Butylacetat eingesetzt.

Beispiel 1

2,0 Teile Butylglykol, 3,0 Teile einer 42%igen Lösung eines Epoxidharzes auf Basis Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 800–900 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1350, gelöst in Butylglykol, 33,5 Teilen einer handelsüblichen 45%igen Acrylatpolymerisat-Dispersion (Handelsprodukt Plexisol® PM 555 der Firma Röhm GmbH, Chemische Fabrik, Darmstadt; Dispersion eines olefinisch modifizierten Acrylatpolymerisates, bestehend aus Butylmethacrylat und Methylmethacrylat 1 : 1,5 sowie olefinischen Komponenten, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 150 000, einer Dispersität von 5, einer mittleren Teilchengröße von 300 nm (bestimmt über Photonenkorrelationsspektroskopie) und einer Polydispersität von 1,0, gelöst in einem Gemisch aus 70 Teilen Butylacetat und 30 Teilen Methylethylketon), 37,0 Teilen der 50%igen Dispersion des oben beschriebenen carboxylgruppenhaltigen Polyesters in Butylacetat, 20,0 Teilen einer handelsüblichen 72%igen Lösung eines Phenolharzes (Handelsprodukt "SANTOLINK EP 560" der Firma Monsanto; Phenolformaldehydharz mit einem Molekulargewicht von 310 und einer OH-Zahl von 90 mgKOH/g, gelöst in n-Butanol), 1,0 Teile einer 20%igen Lösung eines handelsüblichen micronisierten geradkettigen Polyolefinwachses (Schmelzpunkt 96–106°C, maximale Korngröße 10 µm, durchschnittliche Korngröße 3 µm, gelöst in Solvesso® 150), 0,15 Teile einer 50%igen Lösung von 85%iger Phosphorsäure in Solvenon® PM, 1,0 Teile eines handelsüblichen 100%igen Hexamethoximethylmelaminharzes (Viskosität 2600 bis 3400 mPas) und 2,35 Teile Solventnaphta® werden durch Rühren zu einem homogenen Lack 1 verarbeitet. Die Zusammensetzung dieses Lackes 1 ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Dieser Lack wird nun einschichtig auf Weißblech E 2,8/2,8 appliziert und 10 min bei einer Objekttemperatur von 180°C eingebrannt.

Die Prüfung der resultierenden Beschichtung erfolgte durch Beurteilung folgender Eigenschaften:

1. Oberflächenbeschaffenheit: Der Glanzgrad der Oberfläche wurde visuell beurteilt: gl = glänzend; h. gl = hochglänzend; s. gl. = seidenglänzend; s. m. = seidenmatt.
2. Flexibilität: Die Flexibilität wurde nach der Erichsentiefungsmethode bestimmt (0 = sehr gut; 5 = sehr schlecht).
3. Schlagprüfung: Die Prüfung erfolgte mit dem Schlagfalt-Prüfgerät der Firma Erichsen, Typ 471.
4. Sterilisationsbeständigkeit: Die Sterilisationsbeständigkeit wurde ermittelt durch Sterilisation der beschichteten Bleche im Autoklav der Firma Webeco bei 128°C während einer Zeit von 30 min und Einwirken von Wasser bzw. 3%iger Essigsäure (HAc) bzw. 2%iger Milchsäure. Im Anschluß an die Sterilisation erfolgte eine optische Beurteilung der Beschichtung (visuelle Beurteilung des Glanzgrades als Maß für die Wasseraufnahme) sowie eine visuelle Beurteilung der Rißbildung bzw. der Abplatzungen:

- 0 = keine Rißbildung;
- 1 = kaum Rißbildung;
- 2 = deutliche Rißbildung;
- 3 = starke Rißbildung;
- 4 = sehr starke Rißbildung und starke Abplatzungen.

5. Zusätzlich wurde nach der Sterilisation mit 2%iger Milchsäure noch der Gitterschnitt-Test durchgeführt.

Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Beispiele 2 bis 27

Es werden analog Beispiel 1 verschiedene Beschichtungsmittel 2 bis 27 hergestellt, die sich vom Beschichtungsmittel des Beispiels 1 dadurch unterscheiden, daß die eingesetzten Mengen der einzelnen Komponenten variiert werden. Die Zusammensetzung dieser Beschichtungsmittel 2 bis 27, jeweils normiert auf eine Gesamtzusammensetzung von 100 Gewichtsteilen, ist in den Tabellen 1, 3, 5 und 7 dargestellt. Bei den in den Tabellen 1, 3 und 5 angegebenen Zusammensetzungen der Beschichtungsmittel 1 bis 22 wurde jeweils die Stammrezeptur des Beschichtungsmittels 1 konstant gehalten und nur die Zusatzmenge einer Komponente verändert. Bei den in der Tabelle 7 angegebenen Zusammensetzungen der Beschichtungsmittel 23 bis 27 wurde von einer Stammrezeptur (Beschichtungsmittel 23) mit einem gegenüber dem Beschichtungsmittel 1 erhöhten Säurekatalysatorgehalt ausgegangen und jeweils eine Komponente des Beschichtungsmittels 23 weggelassen.

Die Applikation und Aushärtung dieser Beschichtungsmittel 2 bis 27 sowie die Prüfung der resultierenden Beschichtungen erfolgt analog Beispiel 1.

Die Beschichtungen der Beispiele 1, 2, 23 und 24 wurden zusätzlich dem MEK-Test unterzogen. Dabei wird ein mit Methylethylketon getränkter Wattebausch in regelmäßigen Doppelhüben über den Film bewegt, bis der Untergrund sichtbar ist. Die Auflagekraft ist ca. 20 N. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten.

Beispiel	1	2	23	24
Anzahl Doppelhübe	> 70	40	> 70	40

Vergleichsbeispiele V1 bis V3

Es werden analog Beispiel 23 verschiedene Beschichtungsmittel V1 bis V3 hergestellt, die sich vom Beschichtungsmittel 23 nur dadurch unterscheiden, daß sie keine Acrylatdispersion (Vergleichsbeispiel V1) oder keinen Polyester (Vergleichsbeispiel V2) oder kein Phenolharz (Vergleichsbeispiel V3) enthalten. Die Applikation und Aushärtung dieser Beschichtungsmittel sowie die Prüfung der resultierenden Beschichtungen erfolgt analog Beispiel 1.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Beschichtungsmittel der Beispiele 1 bis 8

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8
Butylglykol	2,0	2,0	1,9	1,9	2,4	1,8	1,6	2,6
Epoxidharz (42 %ig)	3,0	-	6,7	10,2	3,5	2,7	2,5	4,0
Acrylatdisp. (45 %ig)	33,5	33,5	32,2	31,0	23,2	40,4	45,0	13,0
Polyester (50 %ig)	37,0	37,0	35,6	34,3	42,7	33,2	30,5	48,4
Phenolharz (72 %ig)	20,0	20,0	19,3	18,5	23,1	18,0	16,5	26,0
Säurekat. (50 %ig)	0,15	0,15	0,14	0,13	0,17	0,1	0,12	0,2
Wachs (20 %ig)	1,0	1,0	0,96	0,95	1,15	0,9	0,8	1,3
Aminoplastharz	1,0	1,0	0,96	0,95	1,15	0,9	0,8	1,3
Solventnaphta®	2,35	5,35	2,24	2,07	2,63	2,0	2,18	3,2
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabelle 2: Prüfergebnisse der Beschichtungen der Beispiele 1 bis 8

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8
Festkörper (%)	50,5	49,3	52,2	53,9	44,4	55,7	60,2	40,0
Lackauftrag (g/m^2)	10	10	10	10	9	11	11	8,5
Oberfläche	gl.	gl.	gl.	gl.	gl.	gl.	gl.	h.gl.
Flexibilität	1	1	0	1	1	1	1	3
Schlagprüfung (mm)	50	40	40	30	30	25	30	>60
H ₂ O: Opt. Beurteilung	1-2	2	2	2	2	2	2	2
Risse	0	0	0	0	0	0	0	0-1
HAc: Opt. Beurteilung	1-2	2	2	2	2	2	2	2
Risse	0	0	1	0	0-1	0	0	1
Milchs.: Opt. Beurteil.	2-3	2	2	2	2-3	2	2-3	2-3
Risse	1-2	1	1-2	1-2	1	0-1	0-1	3
Gitterschnitt	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

Tabelle 3: Zusammensetzung der Beschichtungsmittel der Beispiele 9 bis 16

Beispiel	9	10	11	12	13	14	15	16
Butylglykol								
Epoxidharz (42 %ig)	2,5	2,2	1,9	1,7	2,1	2,0	1,9	1,8
Acrylatdisp. (45 %ig)	3,8	3,3	2,8	2,5	3,15	3,0	2,85	2,7
Polyester (50 %ig)	42,0	37,2	31,3	28,5	35,3	34,0	32,0	30,5
Phenolharz (72 %ig)	21,0	30,0	42,0	47,0	39,0	38,0	35,2	33,5
Säurekat. (50 %ig)	25,0	22,2	18,7	17,0	15,8	18,0	23,8	27,3
Wachs (20 %ig)	0,18	0,16	0,14	0,13	0,16	0,15	0,14	1,36
Aminoplastharz	1,25	1,1	0,9	0,85	1,05	1,0	0,95	0,9
Solventnaphta [®]	1,25	1,1	0,9	0,85	1,05	1,0	0,95	0,9
	3,02	2,74	1,36	1,47	2,39	2,85	2,21	1,04
Summe	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabelle 4: Prüfergebnisse der Beschichtungen der Beispiele 9 bis 16

Beispiel	9	10	11	12	13	14	15	16
Festkörper (%)	40,5	45,5	54,5	59,5	47,0	49,0	54,1	57,7
Lackauftrag (g/m^2)	8,0	9,0	10,5	11	9,5	9,5	10,5	11
Oberfläche	gl.	gl.	gl.	gl.	gl.	gl.	gl.	gl.
Flexibilität	3-4	1	1	2-3	1	0-1	1	1
Schlagprüfung (mm)	40	60	60	> 60	60	50	40	40
H ₂ O: Opt. Beurteilung	2	2-3	2-3	2-3	2	2	3	2-3
Risse	1	0	0	0	0	0	0	0
HAC: Opt. Beurteilung	3	2-3	2	2	2	2	-	2
Risse	3	0	0	0	0	0	-	2-3
Milchs.:Opt. Beurteilung	3	2-3	2	2	2	2	2-3	2-3
Risse	3-4	1	1	0-1	0-1	0-1	2	3
Gitterschnitt	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

Tabelle 5: Zusammensetzung der Beschichtungsmittel der Beispiele 17 bis 22

Beispiel	17	18	19	20	21	22
Butylglykol	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Epoxidharz (42 %ig)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Acrylatdisp. (45 %ig)	33,5	33,5	32,8	33,5	33,5	32,8
Polyester (50 %ig)	37,0	37,0	36,2	37,0	37,0	36,2
Phenolharz (72 %ig)	20,0	20,0	19,6	20,0	20,0	19,6
Säurekat. (50 %ig)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Wachs (20 %ig)	1,0	1,0	1,0	-	2,0	3,0
Aminoplastharz	-	2,0	4,0	1,0	1,0	1,0
Solventnaphta [®]	3,35	1,35	1,25	3,35	1,35	2,25
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabelle 6: Prüfergebnisse der Beschichtungen der Beispiele 17 bis 22

Beispiel	17	18	19	20	21	22
Festkörper (%)	49,5	51,5	53,5	50,3	50,7	50,9
Lackauftrag (g/m^2)	10	10,5	10,5	10	10	10
Oberfläche	s.gl.	gl.	gl.	gl.	gl.	gl.
Flexibilität	1	1	1-2	1	1	1
Schlagprüfung (mm)	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60
H ₂ O: Opt. Beurteilung	2	2	2	2	2-3	3
Risse	0-1	0	0	0	0	0
HAc: Opt. Beurteilung	2	2	2	2	2	2-3
Risse	2-3	0	0	0	0	0
Milchs.:Opt. Beurteilung	2-3	2	2-3	2-3	2	3
Risse	3	0-1	0-1	1	0-1	0-1
Gitterschnitt	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

Tabelle 7: Zusammensetzung der Beschichtungsmittel der Beispiele 23 bis 27 und der Vergleichsbeispiele V1 bis V3

Beispiel	23	24	25	26	27	V1	V2	V3
Butylglykol								
Epoxidharz (42 %ig)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Acrylatdisp. (45 %ig)	3,0	-	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Polyester (50 %ig)	33,5	33,5	33,5	33,5	33,5	-	33,5	33,5
Phenolharz (72 %ig)	37,0	37,0	37,0	37,0	37,0	37,0	-	37,0
Säurekat. (50 %ig)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	-
Wachs (20 %ig)	0,25	0,25	-	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Aminoplastharz	1,0	1,0	1,0	-	1,0	1,0	1,0	1,0
Solventnaphtha®	1,0	1,0	1,0	1,0	-	1,0	1,0	1,0
	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
Summe	100,0	97,0	99,0	99,75	99,0	66,5	63,0	80,0

Tabelle 8: Prüfergebnisse der Beschichtungen der Beispiele 23 bis 27 sowie der Vergleichsbeispiele V1 bis V3

Beispiel	23	24	25	26	27	V1	V2	V3
Festkörper (%)	51,2	50,0	51,0	51,0	50,0	36,0	32,5	36,8
Lackauftrag (g/m ²)	10	10	10	10	10	8,5	8,0	8,5
Oberfläche	gl.	gl.	gl.	gl.	s.gl.	gl.	s.m.	gl.
Flexibilität	0-1	0-1	1	1	1	1-2	0-1	5
Schlagprüfung (mm)	> 60	> 60	40	40	> 60	> 60	> 60	> 60
H ₂ O: Opt. Beurteilung	1-2	1-2	2	1-2	2	1-2	3	3
Risse	0-1	0-1	0	1	1-2	4	3	1
HAc: Opt. Beurteilung	1-2	1-2	2-3	3	2	2	3	4
Risse	1-2	0-1	0-1	2	3	4	4	1)
Milchs.: Opt. Beurteil.	2-3	2-3	2-3	2	3	4	3	4
Risse	2	1-2	0-1	1	3	4	3	1)
Gitterschnitt	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 3	Gt 0	Gt 0

1) Netzstruktur, kein geschlossener Film

Zusammenfassung der Prüfergebnisse

Der Vergleich der Beispiele 1, 2, 23 und 24 zeigt, daß der Zusatz von Epoxidharz zu den Beschichtungsmitteln die Vernetzung und damit die Beständigkeit der resultierenden Beschichtungen verbessert.

Weiterhin zeigt der Vergleich der Beispiele 1, 17, 23 und 27, daß durch den Zusatz von Aminoplastharz die Elastizität und Sterilisationsbeständigkeit der resultierenden Beschichtung deutlich verbessert wird, daß aber auch ohne Aminoplastharz-Zusatz befriedigende Ergebnisse erzielt werden.

Enthalten die Beschichtungsmittel dagegen kein Phenolharz (Vergleichsbeispiel 3), so zeigen die resultierenden Beschichtungen eine sehr schlechte Flexibilität und keine Sterilisationsbeständigkeit. Der Lackfilm ist nach der Sterilisationsprüfung stets völlig zerstört.

Wie der Vergleich des Beispiels 23 mit den Vergleichsbeispielen 1 und 2 zeigt, ist auch der Zusatz von dem thermoplastischen Harz und dem carboxylgruppenhaltigen Polyester unbedingt erforderlich, um Beschichtungen mit den geforderten Eigenschaften zu erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Innenbeschichtung von Blechemballagen, bei dem ein Beschichtungsmittel auf Basis eines carboxylgruppenhaltigen Polyesters und eines Phenolharzes appliziert und eingebrannt wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein Beschichtungsmittel aufgebracht wird, das
 - A) 10 bis 30 Gew.-% mindestens eines carboxylgruppenhaltigen Polyesters mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 5000 und einer Säurezahl von 10 bis 150 mgKOH/g,
 - B) 7 bis 22 Gew.-% mindestens eines Phenolharzes mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 300 bis 600 und einer OH-Zahl von 80 bis 400 mgKOH/g,
 - C) 4 bis 27 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Harzes mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von Raumtemperatur,
 - D) 0 bis 7 Gew.-% mindestens eines Epoxidharzes,
 - E) 0 bis 6 Gew.-% mindestens eines Aminoplastharzes und
 - F) 30 bis 70 Gew.-% mindestens eines organischen Lösungsmittels
 enthält, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten A bis F jeweils 100 Gew.-% beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel
 - A) 15 bis 25 Gew.-% mindestens eines carboxylgruppenhaltigen Polyesters,
 - B) 10 bis 15 Gew.-% mindestens eines Phenolharzes,
 - C) 13 bis 23 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Harzes,
 - D) 0,5 bis 3 Gew.-% mindestens eines Epoxidharzes,
 - E) 0,5 bis 4 Gew.-% mindestens eines Aminoplastharzes und
 - F) 30 bis 61 Gew.-% mindestens eines organischen Lösungsmittels
 enthält, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten A bis F jeweils 100 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das als Komponente C eingesetzte thermoplastische Harz eine Glasübergangstemperatur von 30 bis 200°C aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das als Komponente C eingesetzte thermoplastische Harz eine mittlere Teilchengröße von bis zu 1000 nm, bevorzugt bis zu 500 nm, aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das als Komponente C eingesetzte thermoplastische Harz im Mittel mindestens 1, bevorzugt mindestens 2, Hydroxyl- oder Carboxylgruppen pro Molekül enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das als Komponente D eingesetzte Epoxidharz ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 10 000 aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel auf Bleche in Tafelform aufgebracht und eingebrannt wird und die so beschichteten Bleche zu Blechemballagen weiterverarbeitet werden.
8. Beschichtungsmittel auf der Basis eines carboxylgruppenhaltigen Polyesters und eines Phenolharzes, dadurch gekennzeichnet, daß es
 - A) 10 bis 30 Gew.-% mindestens eines carboxylgruppenhaltigen Polyesters mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 5000 und einer Säurezahl von 10 bis 150 mgKOH/g,
 - B) 7 bis 22 Gew.-% mindestens eines Phenolharzes mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 300 bis 600 und einer OH-Zahl von 80 bis 400 mgKOH/g,
 - C) 4 bis 27 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Harzes mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von Raumtemperatur,
 - D) 0 bis 7 Gew.-% mindestens eines Epoxidharzes,
 - E) 0 bis 6 Gew.-% mindestens eines Aminoplastharzes und
 - F) 30 bis 70 Gew.-% mindestens eines organischen Lösungsmittels
 enthält, wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A bis F jeweils 100 Gew.-% beträgt.
9. Beschichtungsmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel
 - A) 15 bis 25 Gew.-% mindestens eines carboxylgruppenhaltigen Polyesters,
 - B) 10 bis 15 Gew.-% mindestens eines Phenolharzes,
 - C) 13 bis 23 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Harzes,
 - D) 0,5 bis 3 Gew.-% mindestens eines Epoxidharzes,
 - E) 0,5 bis 4 Gew.-% mindestens eines Aminoplastharzes und
 - F) 30 bis 61 Gew.-% mindestens eines organischen Lösungsmittels
 enthält, wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A bis F jeweils 100 Gew.-% beträgt.
10. Beschichtungsmittel nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das als Komponente C eingesetzte thermoplastische Harz eine Glasübergangstemperatur von 30 bis 200°C aufweist.
11. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das als Komponente C eingesetzte thermoplastische Harz eine mittlere Teilchengröße von bis zu 1000 nm, bevorzugt bis zu 500 nm, aufweist.

12. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das als Komponente C eingesetzte thermoplastische Harz im Mittel mindestens 1, bevorzugt mindestens 2, Hydroxyl- oder Carboxylgruppen pro Molekül enthält.

5 13. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das als Komponente D eingesetzte Epoxidharz ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 10 000 aufweist.

14. Verwendung der Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 8 bis 13 zur Innenbeschichtung von Blechemballagen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65